

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 055 515

U 4895 IVa/12i

ANMELDETAG: 2. NOVEMBER 1957

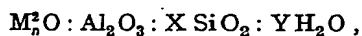
BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 23. APRIL 1959

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gebundener zeolithischer Molekularsiebe nach Patent 1 040 005.

Zeolithische Molekularsiebe sind natürliche oder synthetische hydratisierte Aluminiumsilicate mit einer dreidimensionalen Struktur der allgemeinen Formel



in der M ein Metall und n dessen Valenz bedeutet. Nach Entfernung des Hydratwassers, z. B. durch Erhitzen des Zeolithen, bleibt eine Kristallstruktur zurück, die von Kanälen von molekularen Dimensionen mit sehr großen Oberflächenbereichen für die Adsorption von Fremdmolekeln durchsetzt ist. Die Adsorption bleibt jedoch auf die Molekeln beschränkt, deren Größe und Form ihr Eindringen durch die Poren oder Öffnungen der Kanäle in den inneren Sorptionsbereich ermöglichen. Andere Molekeln bleiben ausgeschlossen. In dieser Hinsicht unterscheiden sich Molekularsiebe von üblichen Adsorbentien, wie Holzkohle und Kieselsäuregel.

Zu den zur Trennung von Molekeln auf Grund ihrer Größe und Form verwendeten zeolithischen Molekularsieben gehören in der Natur gefundener Chabasit und synthetische Zeolithe.

Nach Patent 1040005 werden die infolge der außerordentlich feinen Teilchengröße dieser Zeolithe bei ihrer Handhabung auftretenden Schwierigkeiten dadurch behoben, daß die Zeolithpulver mit Bindemitteln, wie Ton, agglomeriert werden, die die Adsorptionsfähigkeit der Zeolithe durch ein Verstopfen der Poren nicht verringern.

Es wurde nun gefunden, daß sich Zeolithe, die gemäß der Erfindung mit Attapulgit (Attapulgit-Ton) gebunden sind, besonders für solche Verwendungszwecke eignen, bei denen eine möglichst geringe Staubbildung gefordert wird.

Kügelchen lassen sich schon aus nur 3 Teilen Attapulgit und 97 Teilen Molekularsieb herstellen. Es können bis zu 95 Teile Attapulgit auf 5 Teile Molekularsieb verwendet werden, ohne daß die Adsorptionskapazität der Molekularsiebe, außer durch Verdünnung, wesentlich verringert wird. Bevorzugt werden etwa 20 Teile Ton auf etwa 80 Teile Zeolith angewendet.

Bei der Herstellung der Kügelchen aus mit Ton gebundenen Molekularsieben werden Ton, Molekularsieb und Wasser in beliebiger Weise gründlich vermischt. Es wird genügend Wasser verwendet, um einen halbplastischen Zustand zu erreichen. In den folgenden Beispielen werden die Kügelchen nach der Herstellung an der Luft getrocknet und gebrannt.

Kugelförmige Körper können z. B. in einem Mischer mit sigmaförmigen Rührflügeln hergestellt werden, dessen Flügel sich in entgegengesetzter Richtung in einem Trog drehen und das Material während des Mischens kneten, reißen, strecken und falten. Die Mischung wird in den

Verfahren zur Herstellung gebundener Molekularsiebe

Zusatz zum Patent 1 040 005

Anmelder:

Union Carbide Corporation,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald,
Dipl.-Chem. Dr. phil. H. Siebeneicher
und Dr.-Ing. Th. Meyer, Patentanwälte,
Köln 1, Deichmannhaus

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 5. November 1956

William James Mitchell, Kenmore, N. Y.,
und Ward Frederick Moore, Ridgefield,
Conn. (V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

Mischer gegeben und Wasser zugesetzt. Nach mehrstündigem Mischen bilden sich kugelförmige Körper.

In einem Intensivmischer mit sigmaförmigen Rührflügeln werden 6,8 kg Natriumzeolith A mit einem Wassergehalt von 25 % (bezogen auf Trockensubstanz), 1,27 kg Attapulgit mit einer mittleren Teilchengröße von 0,077 µ und 0,21 kg Kaolin vermischt. Es werden 2,2 kg Wasser zugegeben und das Ganze 3½ Stunden vermischt. Nach Zugabe von 0,77 kg Stearinsäure bilden sich nach 75 Minuten weiteren Rührens rohe, kugelförmige Formkörper mit einem Durchmesser von etwa 1,69 bis 12,7 mm. Diese Formkörper werden 2 Stunden bei 90°C an der Luft getrocknet und anschließend 16 Minuten in einem Drehofen bei 650°C gebrannt. Werden die Formkörper einem Abriebtest durch Luftstrahl unterworfen, so beträgt der Abrieb 23 %.

Die kugelförmigen Formkörper können auch in einem Kollergang hergestellt werden, wobei das Wasser vor oder nach dem Eintragen in den Mischer zu der Mischung gegeben wird. Es wird 1 Stunde gekollert. Die Masse wird unter fortgesetztem Mischen durch Zugabe weiterer Mischung oder durch einen hindurchgeleiteten Luftstrom getrocknet. Nach einer Stunde weiteren Mischens bilden sich Formkörper.

27,6 kg Natriumzeolith A (21 Gewichtsprozent H_2O , bezogen auf Trockensubstanz) und 5,4 kg Attapulgit einer Teilchengröße von $0,077 \mu$ werden 30 Minuten in einem Pulvermischer vermischt. 13,6 kg dieser Mischung werden zusammen mit 4,5 kg Wasser in einen Kollergang gegeben. Nach 95 Minuten werden Kügelchen mit einem mittleren Durchmesser von 6,3 mm gebildet. Weitere trockene Mischung wird unter weiterem Mischen zu der Mischung gegeben und der Kügelchendurchmesser auf 3,1 mm verringert. Die Formkörper werden 2 Stunden bei $90^\circ C$ an der Luft getrocknet, 16 Minuten in einem Drehofen bei $650^\circ C$ gebrannt. Anschließend wird ein Abriebtest durch Luftstrahl vorgenommen. Der Abrieb beträgt etwa 3,2%.

Kugelförmige Formkörper können auch durch Kollern einer pulverförmigen Mischung aus Molekularsieben und Attapulgit und anschließende Behandlung der nassen Mischung in einer Trommelmühle hergestellt werden. Während der Behandlung im Kollergang wird genügend Wasser zugegeben, um die Masse plastisch zu halten. Die Charge wird anschließend zur Entfernung von agglomerierten Teilen gesiebt und dann in die Trommel gegeben. Danach wird die Trommel gedreht, damit das Wasser auf die Oberfläche der Teilchen kommt. Danach wird die Umdrehungsgeschwindigkeit etwas verringert und die Masse in der Trommel mit einem Luftstrom leicht getrocknet. Durch Bewegung in der Trommel bilden sich kugelförmige Körper.

20,4 kg Natriumzeolith A und 4,8 kg Attapulgit werden in einem trockenen Pulvermischer vermischt. Die vermischten Pulver werden in einem Kollergang mit 8000 ccm Wasser vermischt. Nach etwa 20 Minuten Kollern werden 1,4 kg der nassen Charge in eine geeignete Trommel gegeben. Diese nassen Teilchen werden in der mit kleinen Gewinden versehenen Trommel etwa 20 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 30 Umdrehungen je Minute bewegt. Das Material verdichtet sich, wobei sich Kügelchen mit einem Durchmesser von 1,6 bis 12,7 mm bilden. Nach weiterem Bewegen während einer halben Stunde wird die Drehbewegung der Trommel auf eine Geschwindigkeit von 14 Umdrehungen je Minute verringert und die Charge mit einem Luftstrom getrocknet. Die Charge wird aus der Trommel entnommen und 2 Stunden bei $90^\circ C$ an der Luft getrocknet. Anschließend werden die Formkörper 16 Minuten in einem Drehofen bei einer Temperatur von $650^\circ C$ und einem Luftstrom von 0,75 cbm je Stunde je kg Produkt je Stunde gebrannt.

Nachstehend werden verschiedene Tests beschrieben, denen die mit Attapulgit gebundenen Molekularsieb-

kügelchen zur Prüfung ihrer Eigenschaften unterworfen werden.

Abriebtest durch Luftstrahl

Das Prüfgerät besteht aus einem umgekehrten konischen Kolben mit einer Sieböffnung im Boden. Die Kügelchen werden in den Kolben gegeben und Luft durchgeblasen. Durch den Luftstrom prallen die Formkörper gegeneinander und gegen die Seiten des Kolbens, und der Staub entkommt durch das Sieb. 30 g Formkörper werden 30 Minuten dem Luftstrom unterworfen. Die Maschenweite der verwendeten Siebe hängt von der Größe der Formkörper ab. Der bestimmte Abriebindex ist der Prozentsatz an Material einer Teilchengröße von mehr als 2 mm (10-Maschen-Tylersieb) am Ende des Versuchs, wenn Formkörper einer Größe von 3,2 mm verwendet wurden. Bei Formkörpern einer kleineren Ausgangsgröße ist der Abriebindex der Prozentsatz an Material einer Teilchengröße von mehr als 1,1 mm (14-Maschen-Tylersieb).

Härteprüfung in der Kugelmühle

Das Prüfgerät besteht aus einem mit Stahl ausgekleideten Gefäß, in dem sich sieben Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 12,7 mm befinden. Die Formkörper werden in dieses Gefäß gegeben, 15 Minuten gerollt, dann gesiebt und der Prozentsatz des Rückstandes bestimmt. Der Kugelmühlenindex wird in gleicher Weise wie der Abriebindex durch Luftstrahl berechnet.

Naßabriebtest

Bei dieser Prüfung werden 100 ccm (unsortierte) Zeolithformkörper in einen Weithalskolben von etwa 0,113 l mit einem inneren Durchmesser von 47,6 und 73 mm Höhe gegeben. Es werden 50 ccm Trichloräthylen zugegeben, der Behälter luftdicht verschlossen und auf eine Schüttelmaschine mit einem vertikalen Hub von 44,4 mm und einer Frequenz von 330 Hüben je Minute gegeben. Es wird 450 000mal geschüttelt. Der Behälter wird entfernt, der Staub mit Trichloräthylen von den Kügelchen abgewaschen und diese durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,15 mm gefiltert. Anschließend wird das Trichloräthylen verdampft und der Prozentsatz an Verlust berechnet. Der Naßabriebindex ist der Prozentsatz an Material mit einer Teilchengröße von weniger als 0,15 mm nach Beendigung der Prüfung.

Tabelle I
Festigkeit von mit Ton gebundenen Formkörpern aus Natrium-Zeolith A

Bindemittel und Gestalt der Formkörper	Index für Abrieb durch Luftstrahl	Kugelmühlenindex	Index für Naßabrieb
Kaolin — 0,32 cm — Zylinder	78,4	47,1	10,0
Kaolin — 0,16 cm — Zylinder	52,2	29,8	5,4
Attapulgit — 0,32 cm — Kugeln	96,0	39,9	4,7
Attapulgit — 0,16 cm — Kugeln	86,3	28,3	1,4
Kaolin — 0,32 cm — Kugeln	0	5,9	—

Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß zylindrische Formkörper aus mit Kaolin gebundenen Zeolithen gegen Abrieb ziemlich beständig sind, daß aber kugelartige Formkörper mit Attapulgit als Binder wesentlich über-

legen sind. Es ist zu bemerken, daß die mit Kaolin gebundenen Formkörper durch Strangpressen, die mit Attapulgit gebundenen Formkörper in einem Kollergang hergestellt wurden.

Tabelle II

Festigkeit von mit Ton gebundenen Calcium-A- und Natrium-X-Formkörpern

Bindemittel und Gestalt der Formkörper	Index für Abrieb durch Luftstrahl	Kugelmühlindex	Index für Naßabrieb
Calcium-Zeolith A			
Kaolin — 0,32 cm — Zylinder	40,8	10,0	13,0
Attapulgit — 0,32 cm — Kugeln	92,2	12,4	8,3
Natrium-Zeolith X			
Kaolin — 0,32 cm — Zylinder	2,7	11,5	16,5
Attapulgit — 0,32 cm — Kugeln	69,5	9,8	10,0

Aus den Werten für die mit Kaolin gebundenen kugelartigen Formkörper ist ersichtlich, daß Kaolin als Bindemittel für Formkörper dieser Form weniger geeignet ist.

Die relativen Vorzüge von Attapulgit- und Kaolinbindemitteln werden, wie aus Tabelle II ersichtlich ist, durch Veränderungen im Zeolith nicht geändert. Wie aus Patent 1 040 005 hervorgeht, wird die Adsorptionsfähigkeit von Molekularsieben durch Verwendung von

20 Tonbindemitteln nicht beeinflusst. Wenn beispielsweise 20% des gebundenen Produktes ein nicht adsorptionsfähiges Bindemittel sind, sollte die Adsorptionsfähigkeit des gebundenen Produktes 80% einer gleichen Menge von nicht gebundenen Zeolith betragen. Im Hauptpatent wurde die allgemeine Stichhaltigkeit dieser Annahme bewiesen. Die Werte in Tabelle III beweisen, daß diese Regel auch bei Verwendung von Attapulgit als Bindemittel zutrifft.

Tabelle III

Adsorptionsgleichgewichte für nicht gebundene und mit 20% Attapulgit gebundene Zeolithe

Zeolith	Gewichtsprozent CO ₂ , adsorbiert bei 250 mm Hg und 25°C	
	gebunden	nicht gebunden
Natrium A	14,5	17,4
Calcium A	17,5	22,2
Natrium X	18,4	22,0

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung gebundener Molekularsiebe nach Patent 1 040 005, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Attapulgit verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 40 Gewichtsprozent Attapulgit als Bindemittel verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Molekularsieb ein synthetischer Zeolith verwendet wird.

40 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Molekularsieb, Attapulgit und Wasser gemischt, die Mischung in Formkörper von vorzugsweise kugelförmiger Gestalt übergeführt, die erhaltenen Kügelchen getrocknet und bei Temperaturen über 400°C, aber unterhalb von Temperaturen, bei denen die Struktur des Molekularsiebes zerstört wird, gegläht werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von 425 bis 520°C gegläht wird.